



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09268284 A**(43) Date of publication of application: **14.10.97**

(51) Int. Cl.

**C09K 11/06
H05B 33/14**(21) Application number: **08078501**(71) Applicant: **TOYO INK MFG CO LTD**(22) Date of filing: **01.04.96**(72) Inventor: **ENOKIDA TOSHIO
TAMANO MICHIKO****(54) LUMINESCENT MATERIAL FOR ORGANIC
ELECTROLUMINESCENCE ELEMENT AND
ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT
USING THE SAME**

exemplified.

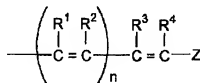
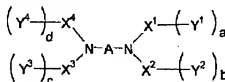
COPYRIGHT: (C) 1997, JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a luminescent material for organic electroluminescent element which has a specific chemical structure, can attain high intensity and luminescent properties of high efficiency, shows excellent durability in stability, when used repetitively, and is useful in a high-intensity luminescent element to be used in a planar light source or a display.

SOLUTION: This luminescent material has a chemical structure represented by formula I (A and X¹-X⁴ are each a (substituted) 6-20C arylene; Y¹-Y⁴ are each a group of formula II [R¹-R⁴ are each H, (substituted) alkyl, (substituted) aryl, cyano; R¹ and R² or R³ and R⁴ may bond to each other to form a triple bond; Z is a (substituted) aryl; n is 0, 1; a-d are each 0-2) and typically N,N,N',

N'-tetrakis(4-styrylphenyl)-p-phenylenediamine is



I

II

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号 ✓

特開平9-268284

(43)公開日 平成9年(1997)10月14日

(51) Int.Cl.⁹

識別記号

片内整理番号

FI

技術表示箇所

C O 9 K 11/06

C 0 9 K 11/06

 z

H05B 33/14

H05B 33/14

審査請求 未請求 請求項の数8 O.L (全 33 頁)

(21)出願番号 特願平8-78501

(22)出願日 平成8年(1996)4月1日

(71) 出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72) 発明者 榎田 年男

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋イ

(72)発明者 玉野 美智子

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋イ

(54) 【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子用材料およびそれを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子

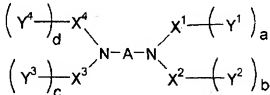
(57) 【要約】

【課題】 高輝度で高効率の発光が可能であり、発光劣化が少なく信頼性の高い有機エレクトロルミネッセンス素子用材料およびそれを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子を提供する。

【解決手段】下記一般式〔1〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

一般式〔1〕

【化 1】

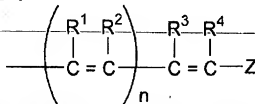


〔式中、Aおよび $X^1 \sim X^4$ は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数6~20のアリーレン基を表す。 $Y^1 \sim Y^4$ は、それぞれ独立に、下記一般式

「2」で示される有機基を表す。

一般式〔2〕

【化2】



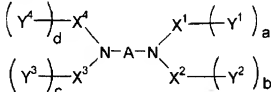
(式中、 $R^1 \sim R^4$ は、水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、シアノ基を表すか、 R^1 と R^2 または R^3 と R^4 が結合した三重結合を表す。Z は、置換もしくは未置換のアリール基を表す。 $a \sim d$ は、 $0 \sim 2$ の正の整数を表す。 n は、 0 もしくは 1 を表す。)]

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式〔1〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

一般式〔1〕

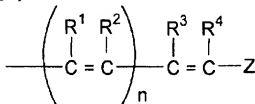
〔化1〕



〔式中、AおよびX¹〜X⁴は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数6〜20のアリーレン基を表す。Y¹〜Y⁴は、それぞれ独立に、下記一般式〔2〕で示される有機基を表す。

一般式〔2〕

〔化2〕



〔式中、R¹〜R⁴は、水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基、シアノ基を表すか、R¹とR²またはR³とR⁴が結合した三重結合を表す。Zは、置換もしくは未置換のアリール基を表す。a〜dは、0〜2の正の整数を表す。nは、0もしくは1を表す。〕

【請求項2】 上記一般式〔1〕においてAが、置換もしくは未置換の炭素原子数10〜20の縮合アリーレン基である請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

【請求項3】 有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料である請求項1または2記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料。

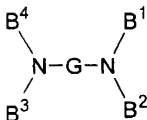
【請求項4】 一対の電極間に発光層または発光層を含む複合層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも一層が請求項1ないし3記載の有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】 芳香族三級アミン誘導体および/またはフタロシアニン誘導体を含有する層を、発光層と陰極との間に形成してなる請求項4記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項6】 芳香族三級アミン誘導体が、下記一般式〔3〕で示される化合物である請求項5記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

一般式〔3〕

〔化3〕



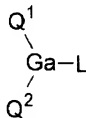
〔式中、B¹〜B⁴は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数6〜20のアリール基を表す。Gは、置換もしくは未置換のアリーレン基を表す。〕

【請求項7】 金属錯体化合物もしくは含窒素五員環誘導体を含有する層を、発光層と陰極との間に形成してなる請求項4ないし6記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項8】 金属錯体化合物が、下記一般式〔4〕で示される化合物である請求項4ないし7記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

一般式〔4〕

〔化4〕



〔式中、Q¹およびQ²は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換のヒドロキシキノリン誘導体、置換もしくは未置換のヒドロキシベンゾキノリン誘導体を表し、Lは、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換の窒素原子を含んでも良いアリール基、-OR（Rは水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換の窒素原子を含んでも良いアリール基である。）、-O-Ga-Q³（Q⁴）（Q³およびQ⁴は、Q¹およびQ²と同じ意味を表す。）で表される配位子を表す。〕

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】 本発明は平面光源や表示に使用される有機エレクトロルミネッセンス（EL）素子用発光材料および高輝度の発光素子に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 有機物質を使用したEL素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般にELは、発光層および該層をはさんだ一対の対向電極から構成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入

3

される。さらに、この電子が発光層において正孔と再結合し、エネルギー単位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

【0003】従来の有機EL素子は、無機EL素子に比べて駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低かった。また、特性劣化も著しく実用化には至っていなかった。近年、10V以下の低電圧で発光する高い蛍光量子効率を持った有機化合物を含有した薄膜を積層した有機EL素子が報告され、関心を集めている(アプライド・フィジクス・レターズ、51巻、913ページ、1987年参照)。この方法は、金属キレート錯体を発光層、アミン系化合物を正孔注入層に使用して、高輝度の緑色発光を得ており、6〜7Vの直流電圧で輝度は数1000cd/m²、最大発光効率は1.5lm/Wを達成して、実用領域に近い性能を持っている。

【0004】しかしながら、現在までの有機EL素子は、構成の改善により発光強度は改良されているが、未だ充分な発光輝度は有していない。また、繰り返し使用時の安定性に劣るといふ大きな問題を持っている。これは、例えば、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム錯体等の金属キレート錯体が、電界発光時に化学的に不安定であり、陰極との密着性も悪く、短時間の発光で大きく劣化していた。以上の理由により、高い発光輝度、発光効率を持ち、繰り返し使用時の安定性の優れた有機EL素子の開発のために、優れた発光能力を有し、耐久性のある発光材料の開発が望まれている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、発光輝度が高く、繰り返し使用時の安定性の優れた有機EL素子の提供にある。本発明者らが鋭意検討した結果、一般式【1】で示される有機EL素子用材料を少なくとも一層に使用した有機EL素子の発光輝度および発光効率が高く、繰り返し使用時の安定性も優れていることを見だし本発明を成すに至った。

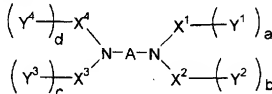
【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記一般式【1】で示される有機エレクトロルミネッセンス素子用材料に関する。

一般式【1】

【0007】

【化5】



【0008】【式中、AおよびX¹〜X⁴は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数6〜20のアリーレン基を表す。Y¹〜Y⁴は、それぞれ独立に、下

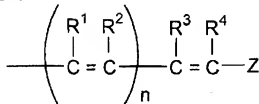
4

記一般式【2】で示される有機基を表す。

一般式【2】

【0009】

【化6】



【0010】【式中、R¹〜R⁴は、水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアリーレン基、シアノ基を表すか、R¹とR²またはR³とR⁴が結合した三重結合を表す。Zは、置換もしくは未置換のアリーレン基を表す。a〜dは、0〜2の正の整数を表す。nは、0もしくは1を表す。】

【0011】さらに本発明は、上記一般式【1】においてAが、置換もしくは未置換の炭素原子数10〜20の縮合アリーレン基である上記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料である。

【0012】さらに本発明は、上記一般式【1】で示される有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料である。

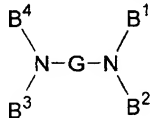
【0013】さらに本発明は、一对の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成した有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも一層が上記有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【0014】さらに本発明は、芳香族三級アミン誘導体および/またはタロシアン誘導体を含有する層を、発光層と陽極との間に形成してなる上記有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【0015】さらに本発明は、芳香族三級アミン誘導体が、下記一般式【3】で示される化合物である上記有機エレクトロルミネッセンス素子である。

一般式【3】

【化7】



【式中、B¹〜B⁴は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数6〜20のアリーレン基を表す。Gは、置換もしくは未置換のアリーレン基を表す。】

【0016】さらに本発明は、金属錯体化合物もしくは含窒素五員環誘導体を含有する層を、発光層と陰極との

10

20

30

40

50

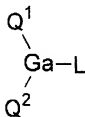
5

間に形成してなる上記有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【0017】さらに本発明は、金属錯体化合物が、下記一般式〔4〕で示される化合物である上記有機エレクトロルミネッセンス素子である。

一般式〔4〕

【化8】



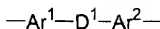
〔式中、 Q^1 および Q^2 は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換のヒドロキシキノリン誘導体、置換もしくは未置換のヒドロキシベンゾキノリン誘導体を表し、 L は、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換の窒素原子を含んでも良いアリール基、 $-OR$ (R は水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換の窒素原子を含んでも良いアリール基である。)、 $-O-Ga-Q^3$ (Q^4) (Q^3 および Q^4 は、 Q^1 および Q^2 と同じ意味を表す。) で表される配位子を表す。]

【発明の実施の形態】

【0018】本発明における一般式〔1〕で示される化合物の A および $X^1 \sim X^4$ は、それぞれ独立に置換もしくは未置換の炭素原子数6～20のアリーレン基を表す。 A および $X^1 \sim X^4$ の具体例は、フェニレン基、ピフェニレン基、ターフェニレン基、ナフチレン基、アントリレン基、フェナントリレン基、フルオレニレン基、ピレニレン基、チオフェニレン基等のアリーレン基および下記一般式〔5〕もしくは一般式〔6〕で示されるアリーレン基であるがこれらに限定されるものではない。また、炭素原子数10～20の縮合アリーレン基は、ナフチレン基、アントリレン基、フェナントリレン基、フルオレニレン基、ピレニレン基のように炭素原子数10～20からなる二価の縮合芳香族環を表す。

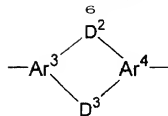
【0019】一般式〔5〕

【化9】



【0020】一般式〔6〕

【化10】



【0021】ここで、一般式〔5〕および一般式〔6〕の $Ar^1 \sim Ar^4$ は、それぞれ独立に置換もしくは未置換の炭素原子数6～20のアリーレン基を表す。 $Ar^1 \sim Ar^4$ の具体例は、フェニレン基、ピフェニレン基、ターフェニレン基、ナフチレン基、アントリレン基、フェナントリレン基、フルオレニレン基、ピレニレン基、チオフェニレン基等のアリーレン基である。 $D^1 \sim D^3$ は、直接結合または、 C 、 N 、 H 、 O 、 S から選ばれる1～50個の原子で構成される化学的に合理的な組み合わせからなる二価の結合基である。

【0022】本発明における一般式〔2〕で示される化合物の $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアリール基もしくはシアノ基を表す。 $R^1 \sim R^4$ の具体例は、置換もしくは未置換のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアシル基、2-フェニルエチル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、ベンジル基、 α -フェニルベンジル基、 α 、 α -ジメチルベンジル基、 α 、 α -メチルフェニルベンジル基、 α 、 α -ジトリフルオロメチルベンジル基、トリフェニルメチル基、 α -ベンジルオキシベンジル基等がある。置換もしくは未置換のアリール基としては、フェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、ピフェニル基、4-メチルピフェニル基、4-エチルピフェニル基、4-シクロヘキシルピフェニル基、ターフェニル基、3,5-ジクロロフェニル基、ナフチル基、5-メチルナフチル基、アントリル基、ピレニル基等がある。一般式〔1〕において、 $a \sim d$ はそれぞれ独立に0～2の正の整数を表し、 n はそれぞれ独立に0もしくは1を表す。

【0023】本発明における一般式〔2〕で示される化合物の Z は、それぞれ独立に置換もしくは未置換の炭素原子数6～20のアリーレン基を表す。 Z の具体例は、フェニル基、ピフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、フルオレニル基、ピレニル基、チオフェニル基等のアリーレン基であり、上記アリーレン基は置換基を有していても良い。置換基の具体例は、 $R^1 \sim R^4$ で記述したアルキル基およびアリール基に加えて、アルコキシ基、アミノ基、シアノ基、水酸基、カルボン酸基、エーテル基、エステル基等がある。

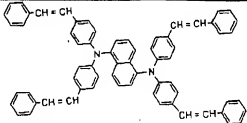
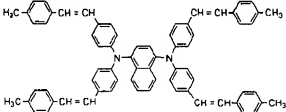
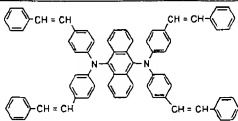
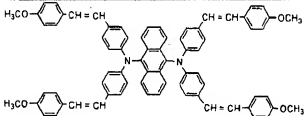
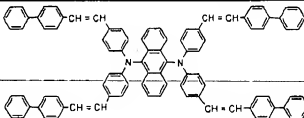
【0024】以下に、本発明の一般式〔1〕の化合物の代表例を、表1に具体的に例示するが、本発明は、この代表例に限定されるものではない。

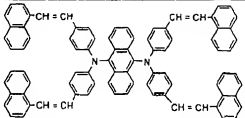
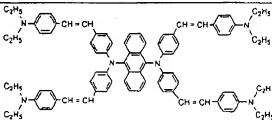
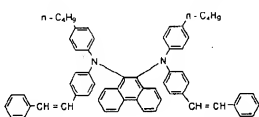

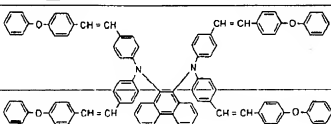
【0025】

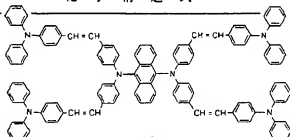
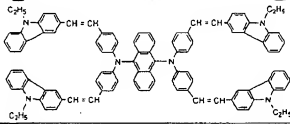
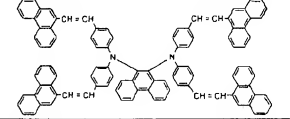
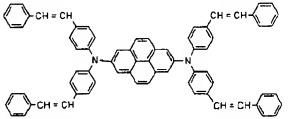
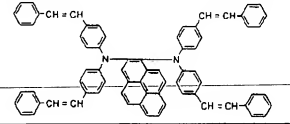
【表1】

化合物	化学構造式
(1)	
(2)	
(3)	
(4)	
(5)	

【0026】

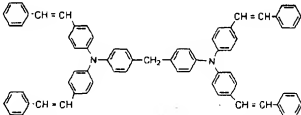
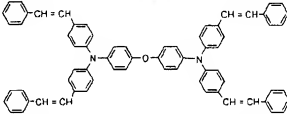
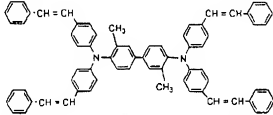
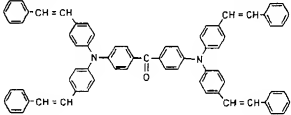
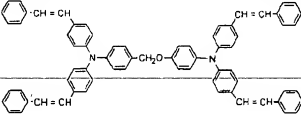
化合物	化学構造式
(6)	
(7)	
(8)	
(9)	
(10)	

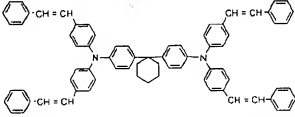
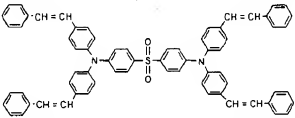
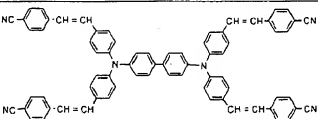
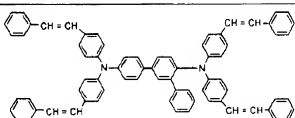
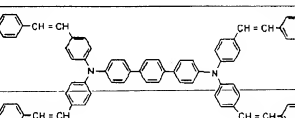
化合物	化学構造式
(11)	
(12)	
(13)	
(14)	
(15)	

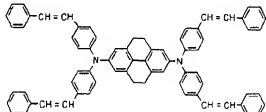
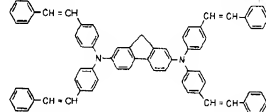
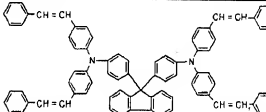
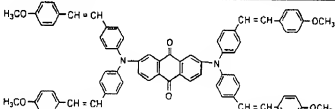
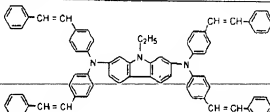
化合物	化学構造式
(16)	
(17)	
(18)	
(19)	
(20)	

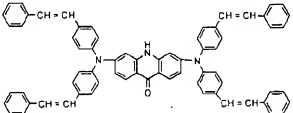
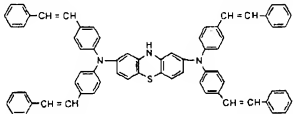
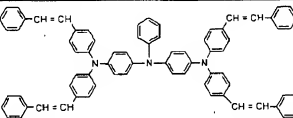
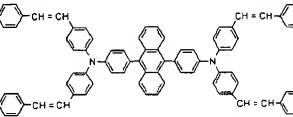
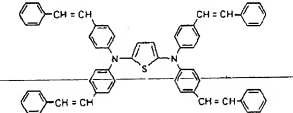
化合物	化学構造式
(21)	
(22)	
(23)	
(24)	
(25)	

[0030]

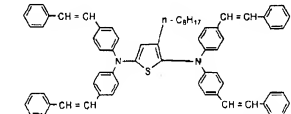
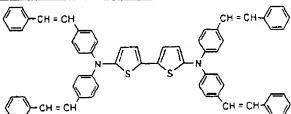
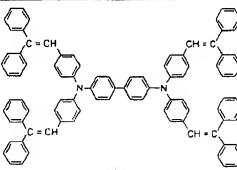
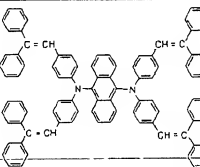
化合物	化学構造式
(26)	
(27)	
(28)	
(29)	
(30)	

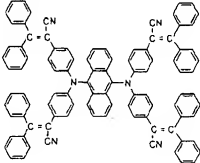
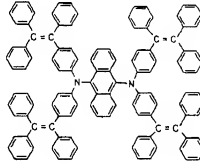
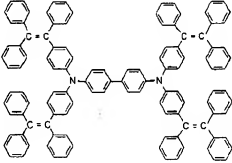
化合物	化学構造式
(31)	
(32)	
(33)	
(34)	
(35)	

化合物	化学構造式
(36)	
(37)	
(38)	
(39)	
(40)	

化合物	化学構造式
(41)	
(42)	
(43)	
(44)	
(45)	

[0034]

化合物	化学構造式
(46)	
(47)	
(48)	
(49)	

化合物	化学構造式
(50)	
(51)	
(52)	

化合物	化学構造式
(53)	
(54)	
(55)	

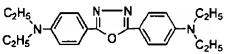
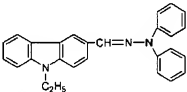
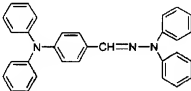
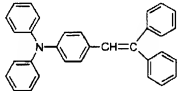
【0037】本発明における一般式〔3〕で示される化合物のB¹〜B⁴の具体例は、置換もしくは未置換の炭素原子数6〜20のアリール基である。具体的には、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、フルオレニル基、ピレニル基等の窒素原子を含有しても良いアリール基であり、それぞれのアリール基は置換基を有していても良い。Gは、二価のアリール基であり、フェニレン基、ビフェニレン基、ターフェニレン基、ナフチレン基、アントリレン基、フェナントリレン基、フルオレニ

レン基、ピレニレン基等の窒素原子を含有しても良い二価のアリール基であり、それぞれのアリール基は置換基を有していても良い。

【0038】以下に、効果的な正孔注入材料である本発明の一般式〔3〕の化合物およびその他の材料の代表例を、表2に具体的に例示するが、本発明は、この代表例に限定されるものではない。

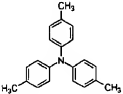
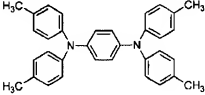
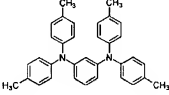
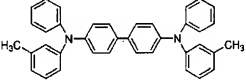
【0039】

【表2】

化合物	化 学 構 造
A - 1	
A - 2	
A - 3	
A - 4	

【 0 0 4 0 】

33

化合物	化 学 構 造
A - 5	
A - 6	
A - 7	
A - 8	

[0041]

化合物	化学構造
A - 9	
A - 10	
A - 11	
A - 12	

【 0 0 4 2 】

化合物	化学構造
A-13	
A-14	
A-15	
A-16	

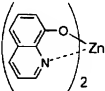
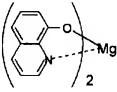
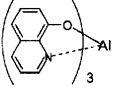
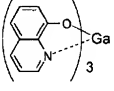
【0043】本発明における一般式〔4〕で示される化合物の Q^1 、 Q^4 は、8-ヒドロキシキノリン、8-ヒドロキシキナリジン、8-ヒドロキシ-2-フェニルキノリン、8-ヒドロキシ-5-メチルキノリン、8-ヒドロキシ-3, 5, 7-トリフルオロキノリン等のヒドロキシキノリン誘導体、または、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換の窒素原子を含んでも良いアリール基、 $-OR$ (R は水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換の窒素原子を含んでも良いアリール基である。)、 $-O-Ga-Q^3$ (Q^4)、(Q

³ および Q^4 は、 Q^1 および Q^2 と同じ意味を表す。)を示す。ここで、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、窒素原子を含んでも良いアリール基、および $-OR$ 基の R のアルキル基、シクロアルキル基、窒素原子を含んでも良いアリール基は、前記の一般式〔2〕で記述した $R^1 \sim R^4$ と同様の基を表す。

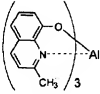
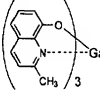
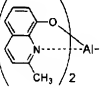
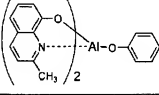
【0044】以下に、本発明の有機EL素子に使用する一般式〔4〕の化合物の代表例および電子注入材料の代表例を、表3に具体的に例示するが、本発明は、この代表例に限定されるものではない。

【0045】

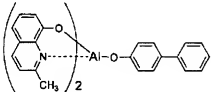
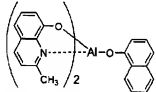
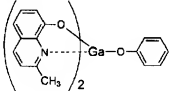
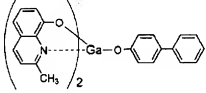
【表3】

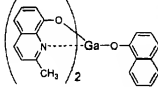
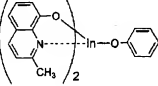
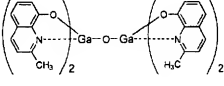
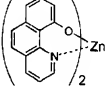
化合物	化 学 構 造
B - 1	
B - 2	
B - 3	
B - 4	

【 0 0 4 6 】

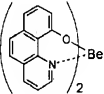
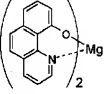
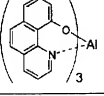
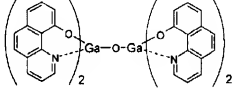
化合物	化 学 構 造
B-5	
B-6	
B-7	
B-8	

【0047】

化合物	化 学 構 造
B-9	
B-10	
B-11	
B-12	

化合物	化 学 構 造
B-13	
B-14	
B-15	
B-16	

【0049】

化合物	化 学 構 造
B-17	
B-18	
B-19	
B-20	

[0050]

化合物	化 学 構 造
B-21	
B-22	
B-23	
B-24	

【0051】本発明の一般式〔1〕で示される化合物は、固体状態において強い蛍光を持つ化合物であり電場発光性にも優れている。また、金属電極もしくは有機薄膜層からの優れた正孔注入性および正孔輸送性、金属電極もしくは有機薄膜層からの優れた電子注入性および電子輸送性を併せて持ち合わせているので、発光材料として有効に使用することができ、更には、他の正孔輸送性材料、電子輸送性材料若しくはドーピング材料を使用してもさしつかえない。

【0052】有機EL素子は、陽極と陰極間に一層もしくは多層の有機薄膜を形成した素子である。一層型の場合、陽極と陰極との間に発光層を設けている。発光層は、発光材料を含有し、それに加えて陽極から注入した正孔、もしくは陰極から注入した電子を発光材料まで輸送させるために、正孔注入材料もしくは電子注入材料を含有しても良い。しかしながら、本発明の発光材料は、極めて高い発光量子効率、高い正孔輸送能力および電子輸送能力を併せ持ち、均一な薄膜を形成することができるので、本発明の発光材料のみで発光層を形成することも可能である。多層型は、(陽極/正孔注入層/発光層/陰極)、(陽極/発光層/電子注入層/陰極)、(陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極)の多層構成で積層した有機EL素子がある。一般式〔1〕の化合物は、高い発光特性を持ち、正孔注入性、正孔輸送特性および電子注入性、電子輸送特性をもっているため、発

光材料として発光層に使用することができる。

【0053】発光層には、必要があれば、本発明の一般式〔1〕の化合物に加えて、さらなる公知の発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を使用することもできる。有機EL素子は、多層構造にすることにより、クエンチングによる輝度や寿命の低下を防ぐことができる。必要があれば、発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を組み合わせで使用することが出来る。また、ドーピング材料により、発光輝度や発光効率の向上、赤色や青色の発光を得ることもできる。また、正孔注入層、発光層、電子注入層は、それぞれ二層以上の層構成により形成されても良い。その際には、正孔注入層の場合、電極から正孔を注入する層を正孔注入層、正孔注入層から正孔を受け取り発光層まで正孔を輸送する層を正孔輸送層と呼ぶ。同様に、電子注入層の場合、電極から電子を注入する層を電子注入層、電子注入層から電子を受け取り発光層まで電子を輸送する層を電子輸送層と呼ぶ。これらの各層は、材料のエネルギー準位、耐熱性、有機層もしくは金属電極との密着性等の各要因により選択されて使用される。

【0054】一般式〔1〕の化合物と共に発光層に使用できる発光材料またはドーピング材料としては、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオロセイン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フ

タロベリノン、ナフトタロベリノン、ジフェニルプタジエン、テトラフェニルプタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンジキサルジン、ビススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、キノリン金属錯体、アミノキノリン金属錯体、ベンゾキノリン金属錯体、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロンガニン、イミダゾールキレート化オキシノイド化合物、キナクリドン、ルブレンおよび蛍光色素等があるが、これらに限定されるものではない。

【0055】正孔注入材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、陰極からの正孔注入効果、発光層または発光材料に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入層または電子注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が挙げられる。具体的には、フタロシアニン誘導体、ナフトロシアニン誘導体、ポルフィリン誘導体、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラジン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラジン、アシルヒドラゾン、ポリアリールアルカン、スチルベン、プタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチルリアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、およびポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料等があるが、これらに限定されるものではない。

【0056】本発明の有機EL素子において使用できる正孔注入材料の中で、さらに効果的な正孔注入材料は、一般式【3】で示した芳香族三級アミン誘導体もしくはフタロシアニン誘導体である。具体的には、トリフェニルアミン、トリトリルアミン、トリジフェニルアミン、 N, N', N'' -ジラフェニル- N, N', N'' -(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、 N, N', N'' -(4-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、 N, N', N'' -(4-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、 N, N', N'' -(メチルフェニル)- N, N', N'' -(4-tert-ブチルフェニル)-フェナントレン-9, 10-ジアミン、 N, N' -ビス(4-ジ-4-トリルアミノフェニル)-4-フェニルシクロヘキサン等、もしくはこれらの芳香族三級アミン骨格を有したオリゴマーもしくはポリマー等があるが、これらに限定されるものではない。

【0057】フタロシアニン(Pc)誘導体としては、 H_2Pc 、 $CuPc$ 、 $CoPc$ 、 $NiPc$ 、 $ZnPc$ 、 $PdPc$ 、 $FePc$ 、 $MnPc$ 、 $ClAlPc$ 、 $ClGaPc$ 、 $ClInPc$ 、 $ClSnPc$ 、 Cl_2SiPc

c 、 $(HO)AlPc$ 、 $(HO)GaPc$ 、 $VOPc$ 、 $TiOPc$ 、 $MoOPc$ 、 $GaPc$ 、 $O-GaPc$ 等のフタロシアニン誘導体およびナフトロシアニン誘導体等があるが、これらに限定されるものではない。

【0058】電子注入材料としては、電子を輸送する能力を持ち、陰極からの正孔注入効果、発光層または発光材料に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入層への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が挙げられる。例えば、フルオレノン、アントラキノンジメタン、ジフェニルキノリン、チオピラジンオキシド、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フルオレニリデンジメタン、アントラキノンジメタン、アントロン等とそれらの誘導体があるが、これらに限定されるものではない。また、正孔注入材料に電子受容物質を、電子注入材料に電子供与性物質を添加することにより増感させることもできる。

【0059】本発明の有機EL素子において、さらに効果的な電子注入材料は、金属錯体化合物もしくは含窒素五員環誘導体である。具体的には、金属錯体化合物としては、8-ヒドロキシキノリナートリチウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)亜鉛、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)銅、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)マンガン、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)ガリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)ベリリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリナート)クロロガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(o-クロゾラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(1-ナフトラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(2-ナフトラート)ガリウム等があるが、これらに限定されるものではない。また、含窒素五員環誘導体としては、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾールもしくはトリアゾール誘導体が好ましい。具体的には、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-オキサゾール、ジメチルPOPOP、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-チアゾール、2, 5-ビス(1-フェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4'-ビフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール、2, 5-ビス(1-ナフトール)-1, 3, 4-オキサジアゾール、1, 4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾール)]ベンゼン、1, 4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾール)]-4-tert-ブチルベンゼン、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4'-ビフェニル)-1, 3, 4-チアジアゾール、2, 5-ビス(1-ナフトール)-1, 3, 4-

ーチアジアゾール、1、4-ビス[2-(5-フェニルチアジアゾール)]ベンゼン、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-フェニル)-1,3,4-トリアゾール、2、5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-トリアゾール、1,4-ビス[2-(5-フェニルトリアゾール)]ベンゼン等があるが、これらに限定されるものではない。

【0060】本有機EL素子においては、発光層中に、一般式【1】の化合物の他に、発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料および電子注入材料の少なくとも1種が同一層に含有されてよい。また、本発明により得られた有機EL素子の、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル、樹脂等により素子全体を保護することも可能である。

【0061】有機EL素子の陰極に使用される導電性材料としては、4eVより大きな仕事関数を持つものが適しており、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タングステン、銀、金、白金、パラジウム等およびそれらの合金、ITO基板、NESA基板に使用される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる。陰極に使用される導電性物質としては、4eVより小さな仕事関数を持つものが適しており、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ルテニウム、マンガン、アルミニウム等およびそれらの合金が用いられるが、これらに限定されるものではない。合金としては、マグネシウム/銀、マグネシウム/インジウム、リチウム/アルミニウム等が代表例として挙げられるが、これらに限定されるものではない。合金の比率は、蒸着源の温度、雰囲気、真空度等により制御され、適切な比率に選択される。陰極および陰極は、必要があれば二層以上の層構成により形成されていてもよい。

【0062】有機EL素子では、効率良く発光させるために、少なくとも一方は素子の発光波長領域において充分透明にすることが望ましい。また、基板も透明であることが望ましい。透明電極は、上記導電性材料を使用して、蒸着やスパッタリング等の方法で所定の透光性が確保するように設定する。発光面の電極は、光透過率が10%以上にするのが望ましい。基板は、機械的、熱的強度を有し、透明性を有するものであれば限定されるものではないが、ガラス基板および透明性樹脂フィルムがある。透明性樹脂フィルムとしては、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ナイロン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアル

キルビニルエーテル、ポリビニルフルオリド、テトラフルオロエチレン-エチレン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン、ポリクロロフルオロエチレン、ポリビニルデンフルオリド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ポリプロピレン等があげられる。

【0063】本発明に係る有機EL素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング、プラズマ、イオンクリーニング等の乾式成膜法やスピニング、ディッピング、フローコーティング等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することができる。膜厚は特に限定されるものではないが、適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり効率が悪くなる。膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても充分な発光輝度を得られない。通常の膜厚は5nmから10μmの範囲が適しているが、10nmから0.2μmの範囲がさらに好ましい。

【0064】湿式成膜法の場合、各層を形成する材料を、エタノール、クロロホルム、テトラドロファン、ジオキサン等の適切な溶媒に溶解または分散させて薄膜を形成するが、その溶媒はいずれであっても良い。また、いずれの有機薄膜層においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用しても良い。使用の可能な樹脂としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアラート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース等の絶縁性樹脂およびそれらの共重合体、ポリアニリン、ポリアニリン等の導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂を挙げることができる。また、添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等を挙げることができる。

【0065】以上のように、有機EL素子の発光層に本発明の化合物を用い、更には特定の正孔注入層もしくは電子注入層と組み合わせることにより、発光効率、最大発光輝度等の有機EL素子特性を改良することができる。また、この素子は熱や電流に対して非常に安定であり、さらには低い駆動電圧で実用的に使用可能な発光輝度が得られるため、従来まで大きな問題であった劣化も大幅に低下させることができた。

【0066】本発明の有機EL素子は、壁掛けテレビ等のフラットパネルディスプレイや、平面発光体として、複写機やプリンター等の光源、液晶ディスプレイや計器類等の光源、表示板、懐電灯等へ応用が考えられ、その工業的価値は非常に大きい。

【0067】本発明の材料は、有機EL素子、電子写真感光体、光電変換素子、太陽電池、イメージセンサー等の分野においても使用できる。

【0068】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明する。

実施例1

洗浄したITO電極付きガラス板上に、発光材料として表1の化合物(3)、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール、ポリカーボネート樹脂(帝人化成:バンライトK-1300)を5:3:2の重量比でテトラヒドロフランに溶解させ、スピコーティング法により膜厚100nmの発光層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して有機EL素子を得た。この素子の発光特性は、直流電圧5Vで130(c d/m²)、最高輝度3200(c d/m²)、発光効率0.95(lm/W)の発光が得られた。

【0069】実施例2

洗浄したITO電極付きガラス板上に、表1の化合物(8)を真空蒸着して膜厚100nmの発光層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。発光層は10⁻⁶Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vで110(c d/m²)、最高輝度2200(c d/m²)、発光効率0.75(lm/W)の発光が得られた。

【0070】実施例3

洗浄したITO電極付きガラス板上に、表1の化合物(12)を塩化メチレンに溶解させ、スピコーティング法により膜厚50nmの発光層を得た。次いで、表3の化合物(B-10)を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。発光層および電子注入層は10⁻⁶Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着し

た。この素子は、直流電圧5Vで350(c d/m²)、最高輝度5400(c d/m²)、発光効率1.3(lm/W)の緑色発光が得られた。

【0071】実施例4

洗浄したITO電極付きガラス板上に、表1の化合物(16)を真空蒸着して、膜厚50nmに発光層を形成した。次いで、表3の化合物(B-3)を真空蒸着して膜厚10nmの電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層および発光層は10⁻⁶Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は、直流電圧5Vで約410(c d/m²)、最高輝度10000(c d/m²)、発光効率1.6(lm/W)の緑色発光が得られた。

【0072】実施例5～51

洗浄したITO電極付きガラス板上に、表4の条件で、正孔注入材料を真空蒸着して、膜厚30nmの正孔注入層を得た。次いで、発光材料を真空蒸着して膜厚30nmの発光層を得た。さらに、電子注入材料を真空蒸着して膜厚30nmの電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150nmの膜厚の電極を形成して有機EL素子を得た。各層は10⁻⁶Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子の発光特性を表4に示す。ここでの発光輝度は、直流電圧5V印可時の輝度であり、本実施例の有機EL素子は、全て最高輝度10000(c d/m²)以上の高輝度特性を有していた。有機EL素子の素子構成としては、一般式の発光材料に、一般式[3]の正孔注入材料および一般式[4]の電子注入材料を組み合わせた素子が、最も良好な特性を示した。

【0073】

【表4】

実施例	正孔注入材料	発光材料	電子注入材料	発光輝度 (cd/m ²)	最大発光輝度 (cd/m ²)	最大発光効率 (lm/W)
5	(A-2)	(8)	(B-3)	4420	33000	4.1
6	(A-8)	(8)	(B-3)	5100	45000	4.2
7	(A-10)	(8)	(B-3)	4800	41000	4.0
8	(A-11)	(8)	(B-3)	5200	38000	3.5
9	(A-12)	(8)	(B-3)	6000	41000	4.0
10	(A-13)	(8)	(B-3)	5800	40000	3.9
11	(A-14)	(8)	(B-3)	6000	41000	3.8
12	(A-16)	(8)	(B-3)	6500	38000	3.5
13	(A-13)	(8)	(B-11)	7700	110000	12.0
14	(A-13)	(1)	(B-11)	4300	55000	7.0
15	(A-13)	(3)	(B-11)	5000	45000	5.9
16	(A-13)	(4)	(B-11)	4400	46000	5.6
17	(A-13)	(7)	(B-11)	4600	51000	5.9
18	(A-13)	(9)	(B-11)	7100	100000	10.0
19	(A-13)	(10)	(B-11)	7600	115000	10.5
20	(A-13)	(11)	(B-11)	7200	104000	10.8
21	(A-13)	(14)	(B-11)	6800	95000	10.1
22	(A-13)	(15)	(B-11)	6500	80000	9.8
23	(A-13)	(16)	(B-11)	7100	115000	13.5
24	(A-13)	(20)	(B-11)	5800	60000	8.8
25	(A-13)	(21)	(B-11)	4900	50000	8.7
26	(A-13)	(23)	(B-11)	6800	75000	7.9
27	(A-13)	(25)	(B-11)	6500	70000	6.9
28	(A-13)	(27)	(B-11)	6800	78000	8.0
29	(A-13)	(34)	(B-11)	6500	81000	8.9
30	(A-13)	(38)	(B-11)	6900	84000	9.1
31	(A-13)	(43)	(B-11)	5840	68000	7.7
32	(A-13)	(45)	(B-11)	8100	62000	7.2
33	(A-13)	(49)	(B-11)	7500	89000	9.9
34	(A-13)	(51)	(B-11)	6000	60000	8.0
35	(A-13)	(53)	(B-11)	7100	95000	9.7
36	(A-13)	(55)	(B-11)	6900	91000	10.5
37	(A-13)	(81)	(B-1)	4500	65000	7.6
38	(A-13)	(8)	(B-4)	4100	58000	6.6
39	(A-13)	(8)	(B-9)	5000	50000	5.9
40	(A-13)	(8)	(B-12)	6000	65000	7.3
41	(A-13)	(8)	(B-13)	7500	106000	11.1
42	(A-13)	(8)	(B-15)	7000	120000	12.6
43	(A-13)	(8)	(B-16)	6200	69000	7.4
44	(A-13)	(8)	(B-18)	5500	70000	6.9
45	(A-13)	(9)	(B-20)	5900	78000	8.0
46	(A-13)	(8)	(B-21)	4300	45000	5.4
47	(A-13)	(8)	(B-22)	4000	32000	4.6
48	(A-13)	(8)	(B-23)	4500	38000	4.3
49	(A-13)	(8)	(B-24)	3300	36000	3.0
50	(A-12)	(8)	(B-14)	6000	81000	8.8
51	(A-9)	(48)	(B-18)	4100	66000	7.2

発光輝度は、素子に直流5V印加した時の輝度を示す。

【0074】実施例52

洗浄したITO電極付きガラス板上に、正孔注入材料 (A-13) を真空蒸着して、膜厚40nmの正孔注入層を得た。次いで、発光材料として化合物(8)を真空蒸着して膜厚40nmの発光層を得た。さらに、電子注入材料として(B-11)を真空蒸着して、膜厚30nmの電子注入層を得た。その上に、アルミニウム：リチウムを50：1の比率の合金で膜厚150nmの電極を形成して有機EL素子を得た。この素子は、直流電圧5Vで8000(c d/m²)、最高輝度131000(c d/m²)、発光効率13.8(lm/W)の発光が得られた。

【0075】実施例53

ITO電極と化合物(A-13)との間に、無金属フタロシアニンの膜厚5nmの正孔注入層を設ける以外は、実施例52と同様の方法で有機EL素子を作製した。こ

の素子は、直流電圧5Vで10000(c d/m²)、最高輝度99000(c d/m²)、発光効率10.2(lm/W)の発光が得られた。

【0076】実施例54

化合物(A-13)の代わりに無金属フタロシアニンの膜厚15nmの正孔注入層を設ける以外は、実施例48と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子は、直流電圧5Vで3500(c d/m²)、最高輝度77000(c d/m²)、発光効率5.8(lm/W)の発光が得られた。

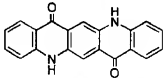
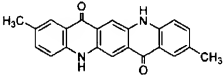
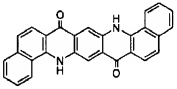
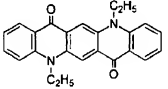
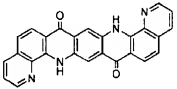
【0077】実施例55～64

発光層として、化合物(8)と表5で示した化合物を100：1の重量比で蒸着した膜厚20nmの発光層を使用する以外は、実施例52と同様の方法で有機EL素子を作製した。この素子の発光特性を表6に示す。ここの発光輝度は、直流電圧5V印加時の輝度であり、本実

施例の有機EL素子は、全て最高輝度10000 (cd / m²) 以上の高輝度特性を有し、また、目的の発光色を得ることができた。

【0078】

【表5】

化合物	化 学 構 造
C-1	
C-2	
C-3	
C-4	
C-5	

【0079】

化合物	化学構造
C-6	
C-7	
C-8	
C-9	
C-10	

【0080】

【表6】

実施例	表5のドープン材料	発光輝度 (cd/m ²)	最大発光輝度 (cd/m ²)	最大発光効率 (lm/W)
55	(C-1)	8300	133000	14.0
56	(C-2)	7600	105000	12.8
57	(C-3)	8500	121000	14.1
58	(C-4)	8200	100000	10.6
59	(C-5)	7700	89000	9.9
60	(C-6)	4300	51000	7.8
61	(C-7)	5500	49000	8.1
62	(C-8)	6300	55000	8.9
63	(C-9)	4800	56000	7.7
64	(C-10)	5600	78000	7.9

【0081】本実施例で示された有機EL素子は、発光輝度として10000 (cd/m²) 以上であり、全て高い発光効率を得ることができた。本実施例で示された有機EL素子について、3 (mA/cm²) で連続発光させたところ、1000時間以上安定な発光を観測することができ、ダークスポットもほとんど観察されなかつ

た。本発明の有機EL素子材料を使用した有機EL素子は、発光材料の蛍光量子効率が極めて高いので、この発光材料を使用した素子においては、低電流印可領域での高輝度発光が可能になり、また、発光層中で一般式

【1】の化合物に加えてドーピング材料を使用することにより、最大発光輝度、最大発光効率を向上できた。さ

らには、青緑色、緑色および黄色の発光をする一般式〔1〕の化合物に、赤色発光もしくは青色発光のドーピング材料を添加することによって、赤色発光もしくは青色発光の発光素子を得ることができた。

【0082】本発明の有機EL素子は発光効率、発光輝度の向上と長寿命化を達成するものであり、併せて使用される発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料、電子注入材料、増感剤、樹脂、電極材料等および素子作製方法を限定するものではない。

【0083】

【発明の効果】本発明の有機EL素子材料を発光材料として使用した有機EL素子は、従来に比べて高い発光効率で高輝度の発光を示し、長寿命の有機EL素子を得ることができた。以上により本発明で示した化合物を、有機EL素子の少なくとも一層に使用すること、および、本発明の素子構成により形成された有機EL素子は、高輝度、高発光効率、長寿命の有機EL素子を容易に作製することが可能となった。